

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-320607

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl. H01M 4/62

C08L 27/16

(21)Application number : 08-152944 (71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO
LTD

(22)Date of filing : 27.05.1996 (72)Inventor : KASHIO HIDETORA
HORIE KATSUO

NAGAI AISAKU

KUZUO TAKUMI

(54) BINDER FOR ELECTRODE FORMATION, ELECTRODE MIX AND
ELECTRODE STRUCTURE FOR NON-AQUEOUS BATTERY AND THE
BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a binder for electrode formation which is stable to a non-aqueous electrolytic solution and has excellent adhesive strength to an electric collector substrate by using vinylidene fluoride polymer having relatively high intrinsic viscosity and vinylidene fluoride polymer containing carboxyl group or epoxy group together.

SOLUTION: This binder for electrode formation consists of vinylidene fluoride polymer (A) having 1.2dl/g or higher intrinsic viscosity and vinylidene fluoride polymer (B) containing carboxyl group or epoxy group together and the ratio A/(A+B) of the polymers A and B is within a range of 5-75wt.%. Preferably, the polymers A and B are used while being dissolved in an organic solvent. An

electrode mix is produced by dispersing powder electrode materials in the binder and the powder electrode materials consist of an electrode active material and a conductive auxiliary such as carbon black to be added based on the necessity.

The obtained electrode mix is applied to at least one face of an electric collector substrate to form an electrode structure body.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 08.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3518712

[Date of registration] 06.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The binder for nonaqueous cell electrode formation which intrinsic viscosity consists of a vinylidene fluoride system polymer (A) which is 1.2 or more dl/g, and a vinylidene fluoride system polymer (B) which has a carboxyl group or an epoxy group, and is in the range whose rate of a polymer (A) and the polymer (A) to the total quantity with (B) is 5 - 75 % of the weight.

[Claim 2] The binder of claim 1 which comes to dissolve a vinylidene fluoride system polymer (A) and (B) in an organic solvent, and is in a solution condition.

[Claim 3] the electrode which makes the binder of claims 1 or 2 come to distribute a powder electrode material -- a mixture.

[Claim 4] The electrode structure of a current collection base which comes to form the electrode binder layer of claim 3 in the whole surface at least.

[Claim 5] The nonaqueous cell by which it consists of nonaqueous electrolyte arranged between a positive electrode, a negative electrode, and this positive electrode and a negative electrode, and either [at least] this positive electrode or a negative electrode consists of the electrode structure of claim 4.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] the electrode formed using the vinylidene fluoride system polymer binder for nonaqueous cell electrode formation suitable for this invention forming the electrode which has good adhesive strength [as opposed to / it is stable to nonaqueous electrolyte, and / a current collection base], and this binder -- it is related with a mixture, the electrode structure, and a nonaqueous cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a binder of the electrode active material of a

nonaqueous cell, although the vinylidene fluoride system polymer was used, since the conventional vinylidene fluoride system polymer had binding capacity with an active material, and weak adhesive strength with a charge collector in comparison, phenomena, such as omission of an active material and exfoliation from the charge collector of a binder layer, were seen during use. For this reason, the fall of that discharge capacity may become large during prolonged use about a cell, and it was a problem practically.

[0003] Although the vinylidene fluoride system polymer (JP,6-172452,A) containing the vinylidene fluoride system polymer (JP,6-93025,A), carboxyl group, or carbonate radical which carried out silane denaturation etc. was proposed in order to solve this problem, there is some trouble, neither could yet say adhesive strength with satisfaction in the stability and productivity of an ingredient, but the fault that the initial degree of swelling to the electrolytic solution increased compared with the vinylidene fluoride system polymer of the another side former was also accepted.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, to nonaqueous electrolyte, the main purpose of this invention is stable, and is to offer the vinylidene fluoride system polymer binder suitable for forming the electrode which has the good adhesive strength to a current collection base.

[0005] the electrode with which another purpose of this invention has a good property using the above-mentioned binder -- it is in offering a mixture, the electrode structure, and a nonaqueous cell.

[0006]

[Means for Solving the Problem] It was found out that it is very effective to use together the vinylidene fluoride system polymer which has the intrinsic viscosity (therefore, degree of polymerization which becomes size) which becomes size comparatively for achievement of the above-mentioned purpose, and the vinylidene fluoride system polymer which introduced the carboxyl group or the epoxy group by research of this invention persons.

[0007] That is, it is characterized by for intrinsic viscosity consisting of a vinylidene fluoride system polymer (A) which is 1.2 or more dl/g, and a vinylidene fluoride system polymer (B) which has a carboxyl group or an epoxy group, and the binder for nonaqueous cell formation of this invention being in the range whose rate of a polymer (A) and the polymer (A) to the total quantity with (B) is 5

- 75 % of the weight.

[0008] moreover, the thing for which the powder electrode material which consists of electric conduction assistants, such as carbon black which use is presented with the binder of this invention where the above-mentioned polymer (A) and (B) are preferably dissolved in an organic solvent, and is added to this

an electrode active material and if needed, etc. is distributed -- an electrode -- a mixture is obtained. this electrode -- the electrode structure is obtained in a mixture by [of a current collection base] applying to the whole surface at least and forming an electrode binder layer (electrode layer), either [at least] a positive electrode or a negative electrode is further formed by this electrode structure, and a nonaqueous cell is formed by arranging nonaqueous electrolyte between positive-electrode-negative electrodes.

[0009] The binder concerning concomitant use with the vinylidene fluoride system polymer (A) of this invention, a (** (adhesion) reforming polymer), a vinylidene fluoride system polymer (B), and a ((adhesion) reforming polymer) Polymer (A) the bloating tendency-proof over the nonaqueous electrolyte which matches mostly independently is not only shown (refer to the after-mentioned table 1), but Even if compared with the polymer (B) independent case into which the adhesive property over the current collection base of the formed electrode binder layer introduced the carboxyl group or the epoxy group and it reformed the adhesive property, the bond strength improved remarkably is shown (refer to the after-mentioned table 2). Although this result is very unexpected also for this invention persons and that reason is not necessarily clear, it is understood as what effectiveness like following (b) - (b) synthesized and discovered.

[0010] (b) The hydrogen bond formed by the interface with the metal whose

carboxyl group or epoxy group of a reforming polymer (B) in an electrode binder layer is a current collection base improves electrode binder layer-current collection base interface reinforcement.

[0011] (b) By combination of a polymer (A) which carried out giant-molecule quantification, a tangle of the molecule between vinylidene fluoride system polymer molecules and a tangle in a vinylidene fluoride system polymer molecule and a powder electrode material increase, and the matrix reinforcement of an electrode binder layer increases, and contribute also to improvement in the support reinforcement to a current collection base front face. Increase of the degree of swelling to the electrolytic solution by the low crystallinity at the time of carrying out macromolecule quantification of the reforming polymer (B) independent is also prevented.

[0012]

[Embodiment of the Invention] In the vinylidene fluoride system polymer (A) as the first component of the binder for nonaqueous cell electrode formation of this invention The homopolymer of vinylidene fluoride and vinylidene fluoride, and this and other copolymerizable monomers, For example, hydrocarbon system monomers, such as ethylene and a propylene, or vinyl fluoride trifluoro ethylene, Although a copolymer with fluorine-containing monomers other than vinylidene fluorides, such as a trifluorochloroethylene, tetrafluoroethylene,

hexafluoropropylene, and fluoro alkyl vinyl ether, is contained in the case of a copolymer, it is desirable more than 90 mol % and to maintain a vinylidene fluoride unit in in beyond 95 mol % especially.

[0013] according to this invention, 1.2 or more dl/g of 1.6 or more dl/g and ** are preferably used for intrinsic viscosity (the logarithm in 30 degrees C of the solution which dissolved 4g of resin in 1l. N.N-dimethylformamide in this book -- viscosity is said) as a vinylidene fluoride system polymer (A). In less than 1.2 dl/g, it is difficult to acquire the predetermined effectiveness of this invention by macromolecule quantification of a polymer (A). As for especially the intrinsic viscosity of a vinylidene fluoride system polymer (A), it is desirable that they are 15 or less dl/g 20 or less dl/g. if 20 dl/g is exceeded -- the dissolution to an organic solvent -- a binder solution and an electrode -- the dissolution at the time of forming a mixture -- difficult -- becoming -- moreover -- control of gelation of a binder solution is difficult -- becoming -- an electrode -- formation of the electrode binder layer by spreading of a mixture becomes difficult.

[0014] Although a vinylidene fluoride system polymer (A) is obtained according to the suspension polymerization of the above-mentioned monomer, an emulsion polymerization, solution polymerization, etc., it is desirable to manufacture according to the easy suspension polymerization or easy emulsion polymerization of molecular weight control and macromolecule quantification.

[0015] On the other hand, as a reforming vinylidene fluoride system polymer (B), what has a carboxyl group or an epoxy group is used. As a vinylidene fluoride system polymer (B) which has a carboxyl group As opposed to the vinylidene fluoride monomer 100 weight section which constitutes the above-mentioned vinylidene fluoride system polymer (A) Partial saturation monobasic acids, such as an acrylic acid of 0.1 - 3 weight section, and a crotonic acid, Or a maleic acid, The carboxyl group content vinylidene fluoride system copolymer which is made to carry out copolymerization of a partial saturation dibasic acid or its monoalkyl ester, such as a citraconic acid, and is obtained (for example, so that it may be indicated by JP,6-172452,A) That in which the carbonyl group content measured by the below-mentioned approach has g in 1×10^{-5} to 5×10^{-5} - four mols /is used preferably. Moreover, as a desirable example of a vinylidene fluoride system polymer (B) of having an epoxy group, the epoxy group content vinylidene fluoride system copolymer indicated by the specification of Japanese Patent Application No. No. 184961 [seven to] is mentioned. More specifically, this epoxy group content vinylidene fluoride system copolymer is obtained to 100 mols (especially vinylidene fluoride) of monomers which constitute the above-mentioned vinylidene fluoride system polymer by copolymerizing epoxy group content vinyl monomers (preferably allyl glycidyl ether), such as 0.2 - 5.0-mol allyl glycidyl ether, meta-allyl glycidyl ether, crotonic-acid glycidyl ester,

and allyl compound acetic-acid glycidyl ester, and the 3rd zero - 5.0-mol monomer (monoester of a partial saturation dibasic acid which was preferably described above).

[0016] According to a suspension polymerization, an emulsion polymerization, solution polymerization, etc., intrinsic viscosity is desirable and the reforming vinylidene fluoride system polymer (B) which has these carboxyl groups or an epoxy group is more preferably prepared as a thing of 0.5-2.0 dl/g 0.2 to 5.0 dl/g. a vinylidene fluoride system polymer (B) -- a polymer (A) -- smallness -- having intrinsic viscosity -- desirable -- especially -- the intrinsic viscosity of a polymer (B) -- the intrinsic viscosity of etaB and a polymer (A) -- etaA ** -- the time of carrying out -- etaB/etaA It is [0.9 or less / 0.8 or less] more preferably desirable to have intrinsic viscosity which becomes 0.7 or less still more preferably. That this carries out macromolecule quantification of the reforming vinylidene fluoride system polymer (B) to the same level as a vinylidene fluoride system polymer (A) it not only requires long duration extremely by the fall of polymerization nature, but the thermal stability of a reforming vinylidene fluoride system polymer (B) tends to fall -- the reason for negative for coming out -- in addition A slurry thru/or a paste are formed. the comparatively broadcloth molecular-weight-distribution property acquired by low-molecular-weight-izing molecular weight of a reforming polymer (B) relatively, and combining with the amount polymer of giant

molecules (A) -- especially -- a binder solution and an electrode -- a mixture -- In case an electrode binder layer is formed on a current collection base by the spreading desiccation, viscosity control is easy and it is because it is desirable when giving a homogeneous electrode binder layer, as a result giving a good adhesive property with a current collection base through the improved spreading fitness.

[0017] That is, it is desirable to demonstrate the adhesive property to the improved current collection base and a good nonaqueous electrolyte-proof property according to the synergistic effect which is made to share with the amount polymer of macromolecules (A) and reforming polymer (B) of non-reforming the function divided into a physical molecule tangle enhancing effect and the adhesion reinforcement effectiveness to a chemical current collection base, respectively, and they intermingle for which and produce in a homogeneous electrode binder layer.

[0018] As mentioned above, each of vinylidene fluoride system polymers (A) and (B) can be manufactured by approaches, such as a suspension polymerization, an emulsion polymerization, and solution polymerization. As a polymerization method, from points, such as an ease of after treatment, the suspension polymerization of a drainage system and an emulsion polymerization are desirable, and especially a drainage system suspension polymerization is

desirable.

[0019] In the suspension polymerization which made water the dispersion medium, suspension, such as methyl cellulose, methoxy-ized methyl cellulose, propoxy-ized methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, polyvinyl alcohol, polyethylene oxide, and gelatin, is preferably added and used in 0.01 - 0.4% of the weight of the range 0.005 to 1.0% of the weight to water.

[0020] As a polymerization initiator, diisopropyl peroxy dicarbonate, dinormal propylperoxy dicarbonate, dinormal heptafluoro propylperoxy dicarbonate, isobutyryl peroxide, JI (chloro fluoro acyl) peroxide, JI (perfluoro acyl) peroxide, etc. can be used. The amount used is 0.5 - 2 % of the weight preferably 0.1 to 5% of the weight to the monomer total quantity.

[0021] It is also possible to add chain transfer agents, such as ethyl acetate, methyl acetate, an acetone, ethanol, n-propanol, an acetaldehyde, a propyl aldehyde, ethyl propionate, and a carbon tetrachloride, and to adjust the polymerization degree of the polymer obtained. The amount used is usually 0.5 - 3 % of the weight preferably 0.1 to 5% of the weight to the monomer total quantity.

[0022] the sum total charge of a monomer -- the weight ratio of monomer total quantity:water -- it is -- 1:1-1:10 -- it is 1:2-1:5 preferably and a polymerization is performed at the temperature of 10-50 degrees C for 10 to 100 hours.

[0023] The binder of this invention is obtained, when the rate of a polymer (A) to both total quantity mixes the above-mentioned vinylidene fluoride system polymer (A) and a vinylidene fluoride system polymer (B) so that it may become 10 - 50 % of the weight preferably five to 75% of the weight.

[0024] When using the vinylidene fluoride system polymer (B) (what does not have the radical which has an epoxy hardening operation of a carboxyl group etc. especially in itself) which has an epoxy group, it is desirable to use together a 0.3-3.0-mol curing agent to one mol of epoxy groups. Although it is also possible to use low molecular weight compounds generally used as a curing agent of an epoxy resin, such as an amine, an acid anhydride, and an amine addition product of glycidyl ether, as this curing agent, it is more desirable to use together the vinylidene fluoride system polymer (B) which has the above-mentioned carboxyl group as a curing agent.

[0025] The above-mentioned vinylidene fluoride system polymer (A) and a vinylidene fluoride system polymer (B) are mixed with the powder electrode material which carries out powder mixing and which is mentioned later, and the binder of this invention can also be used in the mode which forms an electrode binder layer on a current collection base by melting shaping or powder molding. however, more preferably, it dissolves in an organic solvent, a binder solution is formed using the good organic solvent dissolution fitness and a coat formation

property, and a powder electrode material is distributed further -- making -- an electrode -- a mixture -- it is desirable by making a slurry form to generate the binder effectiveness by the amount of the ***** used more to a powder electrode material, and to prevent increase of the internal resistance of an electrode binder layer.

[0026] The organic solvent used in order to dissolve the above-mentioned vinylidene fluoride system polymer (A) and (B) and to obtain the binder solution of this invention is a desirable polar thing, for example, N-methyl-2-pyrrolidone, dimethyl formamide, N,N-dimethylacetamide, N, and N-dimethyl sulfoxide, a hexamethyl FOSUFO amide, dioxane, a tetrahydrofuran, tetramethyl urea, triethyl phosphate, trimethyl phosphate, etc. are mentioned. Also in the above-mentioned polar organic solvent, nitrogen-containing organic solvents, such as a large N-methyl-2-pyrrolidone of solvent power, dimethyl formamide, and N,N-dimethylacetamide, are used more preferably. Moreover, these organic solvents can also be used as a mixed solvent which mixed not only use independently but two sorts or more.

[0027] the binder solution of this invention -- obtaining -- hitting -- per these organic solvent 100 weight section, said vinylidene fluoride system polymer (A), and (B) -- the total quantity -- 0.1 - 20 weight section -- it is still more preferably desirable 0.5 - 15 weight section and for 1 - 10 weight section ** to come out

comparatively, and to dissolve especially. Under in the 0.1 weight section, the rate that the polymer in the inside of a solution occupies is too small, and the effectiveness as a binder of making a powder electrode material binding mutually is not acquired. since [moreover,] a high-polymer vinylidene fluoride system polymer (A) is included when 20 weight sections are exceeded -- the viscosity of the solution itself -- unusual -- high -- becoming -- passing -- an electrode -- adjustment of a mixture may become difficult [0028] carrying out distributed mixing of the powder electrode material (the electric conduction assistant added an electrode active material and if needed, other assistants) at the vinylidene fluoride system polymer binder solution of this invention obtained as mentioned above -- an electrode -- a mixture -- a slurry is obtained. moreover, a powder electrode material is not once formed after forming a binder solution as mentioned above, but mixed distribution of a polymer (A), (B), and the powder electrode material is mostly carried out into an organic solvent at coincidence -- making -- one effort -- an electrode -- a mixture -- it is also desirable to form a slurry.

[0029] the electrode of this invention -- a mixture -- the positive electrode of a nonaqueous cell -- a mixture and a negative electrode -- it is applicable to all of a mixture.

[0030] As an active material for rechargeable lithium-ion batteries the case of a

positive electrode -- a general formula LiMY_2 (M -- Co, nickel, Fe, and Mn --) The compound metal chalcogen compound of transition metals, such as Cr and V, by which kind:Y at least is expressed by chalcogen elements, such as O and S, especially -- compound metallic oxides and LiMn_xO_4 including $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) etc. -- the compound metallic oxide which takes Spinel structure is desirable. powdered carbonaceous ingredients, such as that to which the baking carbonization of a graphite, activated carbon or phenol resin, the pitch, etc. was carried out in the case of the negative electrode, -- GeO of a metallic-oxide system, GeO_2 , SnO , SnO_2 , PbO , and PbO_2 etc. -- or these compound metallic oxides (for example, thing indicated by JP,7-249409,A) etc. are used. [in addition,]

[0031] the electric conduction assistant in a cell -- LiCoO_2 etc. -- when using the small active material of electronic conduction nature, the conductivity of an electrode binder layer is added in order to improve, and metal impalpable powder or fiber, such as carbonaceous materials, such as carbon black, graphite impalpable powder, or fiber, and nickel, aluminum, is used. When using the conductive large matter as an active material, these electric conduction material does not need to use it.

[0032] the electrode of this invention -- as for a mixture, it is desirable the powder electrode material 100 weight section and to mix and form 0.1 - 50 weight

section and the binder solution which contains the vinylidene fluoride system polymer (A) of 1 - 20 weight section and (B) especially with the total quantity as polymer solid content.

[0033] the electrode formed as mentioned above -- a mixture -- a slurry, as a sectional view is shown in drawing 1 It consists of a metallic foil or metal networks, such as iron, stainless steel, steel, copper, aluminum, nickel, and titanium, etc. Apply to both sides preferably, for example, it dries at 50-170 degrees C. the charge collector 11 with which thickness is set to 5-20 micrometers in being small-scale, 5-100 micrometers and -- at least -- the whole surface -- For example, when small-scale, the electrode 10 for nonaqueous cells is formed by forming the electrode binder layers 12a and 12b whose thickness is 10-1000 micrometers.

[0034] Drawing 2 is the partial decomposition perspective view of a lithium secondary battery as an example of the nonaqueous cell of this invention containing the electrode formed by doing in this way.

[0035] That is, this rechargeable battery has fundamentally the structure held into the metal casing 5 of the owner bottom in which the generation-of-electrical-energy component which wound about around the curled form what carried out the arrangement laminating of the separator 3 which consists of fine porosity film of high polymers, such as polypropylene and

polyethylene, which sank in the electrolytic solution between the positive electrode 1 and the negative electrode 2 forms negative-electrode terminal 5a. Further, after a negative electrode is electrically connected with a negative-electrode terminal and this rechargeable battery arranges a gasket 6 and a relief valve 7 in a crowning, it arranges the top plate 8 which constitutes positive-electrode terminal 8a electrically connected with said positive electrode 1 in heights, and is making the structure which closed the whole for top rim 5b of casing 5 in total. A positive electrode 1 and/or a negative electrode 2 show the structure of the electrode structure 10 shown in drawing 1.

[0036] As nonaqueous electrolyte which sinks into a separator 3, what dissolved electrolytes, such as lithium salt, in the nonaqueous solvent (organic solvent), for example can be used.

[0037] As an electrolyte, there are LiPF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiBF₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiCl, LiBr, etc. here. Moreover, although propylene carbonate, ethylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, gamma-butyrolactone, methyl propionate, ethyl propionates, these mixed solvents, etc. are used as an electrolytic organic solvent, it is not necessarily limited to these.

[0038] In addition, although the example of a cylindrical shape cell was shown in the above, it is also possible to constitute the nonaqueous cell of this invention

as a coin form, a square shape, or a paper form cell.

[0039]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention still more concretely.

[0040] About the vinylidene fluoride system polymer (B) which has the obtained carboxyl group, the carbonyl group content was calculated by the following approaches.

[0041] The ratio of absorption of 1726cm-1 to absorption of the IR spectrum about the sample which mixed [measurement of carbonyl group content] polyvinylidene fluoride resin and polymethylmethacrylate resin at a predetermined rate of 881cm-1, and the relation of a carbonyl group content are plotted, and a calibration curve is created.

[0042] It asks for the ratio to absorption of the absorption of 1747cm-1 by the carbonyl group of an IR spectrum of 881cm-1 about what removed the unreacted monomer and homopolymer which remain the sample polymer in a polymer by the Soxhlet extraction of 24 hours at 80 degrees C after hot water cleaning and with benzene, and a carbonyl group content is calculated from the calibration curve created previously.

[0043] (Example 1) The amount of each of 1075g [of ion exchange water] and methyl cellulose 0.4g, 420g [of vinylidene fluorides], and

dinormal-propylperoxy-dicarbonate 2.5g and 5g of ethyl acetate was taught to the autoclave of 2l. of content volume, the suspension polymerization was carried out at 25 degrees C, and the vinylidene fluoride polymer was obtained.

The intrinsic viscosity of the obtained powdered polymer (A1) was 1.7 dl/g.

[0044] Next, the 1040g [of ion exchange water] and methyl cellulose 0.8g, diisopropyl peroxy dicarbonate 4g, 2.5g [of ethyl acetate], 395g [of vinylidene fluorides], and maleic-acid monomethyl ester 4g (vinylidene fluoride: maleic-acid monomethyl ester =100:1.01) amount of each was taught to the autoclave of 2l. of content volume, the suspension polymerization was carried out at 28 degrees C, and the carboxyl group content vinylidene fluoride system polymer was obtained.

[0045] Conversion was 90 % of the weight, and the intrinsic viscosity of the obtained powdered polymer (B1) was 1.2xten - four mols/g in 1.1 dl/g and carbonyl group content.

[0046] 0.375g (B1) of polymers was mixed with the 0.125g (A1) of the above-mentioned polymers with 4.5g (Following NMP and brief sketch) of N-methyl-2-pyrrolidones which are a solvent, and it agitated at 50 degrees C, and dissolved in homogeneity, and the binder solution of a mixed polymer was obtained.

[0047] (Example 2) Like the example 1, the amount of each of 1075g [of ion

exchange water] and methyl cellulose 0.4g, 420g [of vinylidene fluorides], and dinormal-propylperoxy-dicarbonate 2.5g and 5g of ethyl acetate was taught to the autoclave of 2l. of content volume, the suspension polymerization was carried out at 25 degrees C, and the vinylidene fluoride polymer was obtained.

[0048] The intrinsic viscosity of the obtained powdered polymer (A2) was 2.1 dl/g.

[0049] 0.125g (A2) of polymers and 0.375g (B1) of polymers obtained in the example 1 were mixed with NMP4.5g, and it agitated at 50 degrees C, and dissolved in homogeneity, and the binder solution of a mixed polymer was obtained.

[0050] (Example 3) 0.25g (A2) of polymers obtained in the example 2 and 0.25g (B1) of polymers obtained in the example 1 were mixed with NMP4.5g, and it agitated at 50 degrees C, and dissolved in homogeneity, and the binder solution of a mixed polymer was obtained.

[0051] (Example 4) The amount of each which teaches the 1000g [of ion exchange water] and methyl cellulose 1.2g, dinormal-propylperoxy-dicarbonate 5g, 397g [of vinylidene fluorides], and allyl-glycidyl-ether 3g amount of each to the autoclave of 2l. of content volume (vinylidene fluoride: allyl-glycidyl-ether (mole ratio) =100:0.42) was taught like the example 1, the suspension polymerization was carried out at 25 degrees C, and the epoxy group content vinylidene fluoride polymer was obtained.

[0052] Conversion was 80 % of the weight, and the intrinsic viscosity of the obtained powdered polymer (B-2) was 1.2 dl/g.

[0053] 0.25g (A1) of polymers obtained in above-mentioned polymer (B-2) 0.25g and an above-mentioned example 1 was mixed with NMP4.5g, and it agitated at 50 degrees C, and dissolved in homogeneity, and the binder solution of a mixed polymer was obtained.

[0054] (Example 1 of a comparison) 0.5g (A1) of vinylidene fluoride polymers manufactured in the example 1 was mixed with NMP4.5g, and it agitated at 50 degrees C, and dissolved in homogeneity, and the binder solution of A1 simple substance was obtained.

[0055] (Example 2 of a comparison) 0.5g (B1) of vinylidene fluoride system polymers of the carboxyl group content manufactured in the example 1 was mixed with NMP4.5g, and it agitated at 50 degrees C, and dissolved in homogeneity, and the binder solution of B1 simple substance was obtained.

[0056] (Example 3 of a comparison) 0.5g (A2) of polymers obtained in the example 2 was mixed with NMP4.5g, and it agitated at 50 degrees C, and dissolved in homogeneity, and the binder solution of A2 simple substance was obtained.

[0057] (Example 4 of a comparison) Like the example 1, the amount of each of 1040g [of ion exchange water] and methyl cellulose 0.4g, 400g [of vinylidene

fluorides], and dinormal-propylperoxy-dicarbonate 2g and 8g of ethyl acetate was taught to the autoclave of 2l. of content volume, the suspension polymerization was carried out at 25 degrees C, and the vinylidene fluoride polymer was obtained.

[0058] The intrinsic viscosity of the obtained powdered polymer (A3) was 1.1 dl/g.

[0059] This polymer (A3) It mixed with NMP4.5g, 0.5g was agitated at 50 degrees C, it dissolved in homogeneity, and the binder solution of A3 simple substance was obtained.

[0060] (Example 5 of a comparison) Polymer (A3) 0.125g obtained in the example 4 of a comparison and 0.375g (B1) of polymers obtained in the example 1 were mixed with NMP4.5g, and it agitated at 50 degrees C, and dissolved in homogeneity, and the binder solution of a mixed polymer was obtained.

[0061] (Example 6 of a comparison) It mixed with NMP4.5g, polymer (B-2) 0.5g obtained in the example 4 was agitated at 50 degrees C, it dissolved in homogeneity, and the binder solution of B-2 simple substance was obtained.

[0062] The cast of the binder solution obtained in the [degree of swelling evaluation of binder] aforementioned example and the example of a comparison was carried out on the glass plate, respectively, it was dried at 130 degrees C for 2 hours, it exfoliated from the glass plate after the temperature fall to the room

temperature, and the film with a thickness of about 200 micrometers was obtained.

[0063] Subsequently, it was immersed in the electrolytic solution which adjusted these films to the mixed liquor which consists of the LiClO₄ 8.8 weight section, propylene carbonate 53.6, and the dimethoxyethane 37.6 weight section, and obtained them, respectively, immersion of 72 hours was performed at 70 degrees C, and it asked for the degree of swelling by the weight rate of increase (increment weight / original film weight x 100) of a cast film.

[0064] The above-mentioned measurement result is collectively described in the after-mentioned table 1.

[0065] (Example 5) 5.0g of binder solutions of the mixed polymer obtained in the example 1, and a mean diameter -- about 20 micrometers and specific surface area -- 4.5g of pitch system carbonaceous powder of about 3m² / g -- mixing -- a homogenizer -- 60 degrees C -- homogeneity -- mixing -- distributing -- a slurry-like electrode -- the mixture was manufactured.

[0066] this electrode -- the mixture was applied with the doctor blade on one side with a thickness of 10 micrometers of copper foil, this was heated and dried, and the electrode structure with a sum total thickness of 110 micrometers was created.

[0067] (Example 6) The electrode structure with a sum total thickness of 105

micrometers was created like the example 5 except using the binder solution of the mixed polymer obtained in the example 2 instead of the binder solution of the mixed polymer obtained in the example 1.

[0068] (Example 7) The electrode structure with a sum total thickness of 105 micrometers was created like the example 5 except using the binder solution of the mixed polymer obtained in the example 3 instead of the binder solution of the mixed polymer obtained in the example 1.

[0069] (Example 8) The electrode structure with a sum total thickness of 107 micrometers was created like the example 5 except using the binder solution of the mixed polymer obtained in the example 4 instead of the binder solution of the mixed polymer obtained in the example 1.

[0070] (Example 7 of a comparison) The electrode structure with a sum total thickness of 110 micrometers was created like the example 5 except using the independent binder solution of the polymer (A1) obtained in the example 1 of a comparison instead of the binder solution of the mixed polymer obtained in the example 1.

[0071] (Example 8 of a comparison) the polymer (B1) obtained in the example 2 of a comparison instead of the binder solution of the mixed polymer obtained in the example 1 -- the electrode structure with a sum total thickness of 100 micrometers was created like the example 5 except using an independent binder

solution.

[0072] (Example 9 of a comparison) the polymer (A2) obtained in the example 3 of a comparison instead of the binder solution of the mixed polymer obtained in the example 1 -- the electrode structure with a sum total thickness of 100 micrometers was created like the example 5 except using an independent binder solution.

[0073] (Example 10 of a comparison) The electrode structure with a sum total thickness of 102 micrometers was created like the example 5 except using the mixed binder solution of the polymer (A3) and polymer (B1) which were obtained in the example 5 of a comparison instead of. [the binder solution of the mixed polymer obtained in the example 1]

[0074] (Example 11 of a comparison) The electrode structure with a sum total thickness of 102 micrometers was created like the example 5 except using the independent binder solution of the polymer (B-2) obtained in the example 5 of a comparison instead of the binder solution of the mixed polymer obtained in the example 1.

[0075] It is JIS about adhesive strength with the copper foil which is the binder layer (active material layer) and charge collector in the electrode structure obtained in the example of the [adhesive property evaluation of binder layer in the electrode structure] above, and the example of a comparison. According to

K6854, it evaluated as peel strength by the friction test 180 degrees. A result is

shown in Table 2.

[0076]

[Table 1]

	重合体種および 固有粘度 (dL/g)		重合体組成比 A/B	フィルムの 膨潤度 (%)
	A	B		
実施例1	A1 1.7	B1 1.1	25/75	22
実施例2	A2 2.1	B1 1.1	25/75	20
実施例3	A2 2.1	B1 1.1	50/50	18
実施例4	A1 1.7	B2 1.2	50/50	23
比較例1	A1 1.7	—	100/0	21
比較例2	—	B1 1.1	0/100	28
比較例3	A2 2.1	—	100/0	20
比較例4	A3 1.1	—	100/0	22
比較例5	A3 1.1	B1 1.1	25/75	24
比較例6	—	B2 1.2	0/100	27

[0077]

[Table 2]

	重合体種および 固有粘度 (dl/g)		重合体組成比 A/B	接着性評価 剥離強度 (g/mm)
	A	B		
実施例 5	A1 1.7	B1 1.1	2 5 / 7 5	53
実施例 6	A2 2.1	B1 1.1	2 5 / 7 5	65
実施例 7	A2 2.1	B1 1.1	5 0 / 5 0	25
実施例 8	A1 1.7	B2 1.2	5 0 / 5 0	32
比較例 7	A1 1.7	—	1 0 0 / 0	4
比較例 8	—	B1 1.1	0 / 1 0 0	17
比較例 9	A2 2.1	—	1 0 0 / 0	8
比較例 10	A3 1.1	B1 1.1	2 5 / 7 5	15
比較例 11	—	B2 1.2	0 / 1 0 0	18

[0078]

[Effect of the Invention] Without the binder of this invention with which intrinsic viscosity will consist of combination of the non-reforming vinylidene fluoride system polymer (A) which is 1.2 or more, and the reforming vinylidene fluoride system polymer (B) which has a carboxyl group or an epoxy group if the result of above-mentioned Table 1 and 2 is seen reduces the endurance over nonaqueous electrolyte so much compared with the binder which consists of a non-reforming vinylidene fluoride system polymer (A) independent (without it increases bloating tendency remarkably) It turns out that the bond strength (Table 2) it improved remarkably even if the adhesive property over the current collection base (copper foil) of the electrode binder layer which mixed with Table

1 and a powder electrode material, and was formed compared with the vinylidene fluoride system (polymer A) polymer [which carried out but also adhesive reforming not only when independent / vinylidene fluoride system] (B) independent case is given.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The fragmentary sectional view of the electrode structure adopted as a nonaqueous cell.

[Drawing 2] This invention is followed and the non-aqueous-solvent system rechargeable battery which can be constituted is a decomposition perspective view a part.

[Description of Notations]

1 Positive Electrode

2 Negative Electrode

3 Separator

5 Casing (5a: Pars Basilaris Ossis Occipitalis, 5B:Rim)

6 Gasket

7	Relief	Valve
8	Top	Plate
10	Electrode	Structure
11	Charge	Collector
12a, 12b Electrode binder layer		

特開平9-320607

(43)公開日 平成9年(1997)12月12日

(51)Int.Cl.⁶H 01 M 4/62
C 08 L 27/16

識別記号

LGB

序内整理番号

F I

H 01 M 4/62
C 08 L 27/16

技術表示箇所

Z

LGB

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平8-152944

(22)出願日 平成8年(1996)5月27日

(71)出願人 000001100

吳羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72)発明者 橋尾 秀虎

福島県いわき市金山町東台27-2

(72)発明者 堀江 勝雄

福島県いわき市勿来町大高高松57

(72)発明者 永井 愛作

福島県いわき市植田町本町2-2-12

(72)発明者 萩尾 巧

福島県いわき市錦町落合1-2、落合社宅

D 4-6

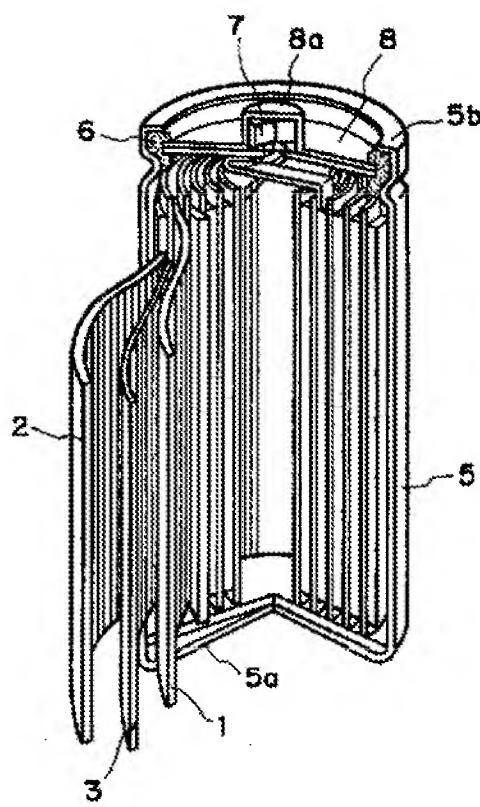
(74)代理人 弁理士 猪波 章雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 非水系電池電極形成用バインダー、電極合剤、電極構造体および電池

(57)【要約】

【課題】 非水電解液に対して安定で且つ集電基体に対する良好な接着力を有する電極を、形成するに適した、非水系電池電極形成用のフッ化ビニリデン系重合体バインダーを与える。

【解決手段】 固有粘度が1.2dl/g以上であるフッ化ビニリデン系重合体(A)と、カルボキシル基またはエポキシ基を有するフッ化ビニリデン系重合体(B)とを、重合体(A)と(B)との合計量に対する重合体(A)の割合が5~7.5重量%となるように混合する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固有粘度が1.2dL/g以上であるフッ化ビニリデン系重合体(A)と、カルボキシル基またはエポキシ基を有するフッ化ビニリデン系重合体(B)とからなり、重合体(A)と(B)との合計量に対する重合体(A)の割合が5~75重量%の範囲にある非水系電池電極形成用バインダー。

【請求項2】 フッ化ビニリデン系重合体(A)と(B)とを有機溶媒に溶解してなり、溶液状態にある請求項1のバインダー。

【請求項3】 請求項1または2のバインダーに粉末電極材料を分散させてなる電極合剤。

【請求項4】 集電基体の少なくとも一面に請求項3の電極合剤層を形成してなる電極構造体。

【請求項5】 正極と、負極と、該正極および負極間に配置された非水電解液とからなり、該正極および負極の少なくとも一方が請求項4の電極構造体からなる非水系電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液に対して安定で且つ集電基体に対する良好な接着力を有する電極を形成するに適した非水系電池電極形成用のフッ化ビニリデン系重合体バインダー、ならびに該バインダーを用いて形成される電極合剤、電極構造体および非水系電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 非水系電池の電極活物質のバインダーとして、フッ化ビニリデン系重合体が使用されているが、従来のフッ化ビニリデン系重合体は活物質との結着力や集電体との接着力が比較的に弱いため、使用中に活物質の脱落や合剤層の集電体からの剥離などの現象が見られた。このため、電池を長期間使用中にその放電容量の低下が大きくなる場合があり、実用上問題であった。

【0003】 この問題を解決するために、シラン変性したフッ化ビニリデン系重合体(特開平6-93025号公報)、カルボキシル基またはカーボネート基を含有するフッ化ビニリデン系重合体(特開平6-172452号公報)などが提案されているが、若干の問題点があり、また材料の安定性や生産性において、いずれも接着力が未だ満足とはいせず、他方従来のフッ化ビニリデン系重合体に比べて電解液に対する初期膨潤度が増大するという欠点も認められた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の主たる目的は、非水電解液に対して安定で且つ集電基体に対する良好な接着力を有する電極を形成するに適したフッ化ビニリデン系重合体バインダーを提供することにある。

【0005】 本発明の別の目的は、上記バインダーを用

いて良好な特性を有する電極合剤、電極構造体および非水系電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らの研究により、上述の目的の達成のためには、比較的大なる固有粘度(従って大なる重合度)を有するフッ化ビニリデン系重合体と、カルボキシル基又はエポキシ基を導入したフッ化ビニリデン系重合体とを併用することが極めて効果的であることが見出された。

【0007】 すなわち、本発明の非水系電池形成用バインダーは、固有粘度が1.2dL/g以上であるフッ化ビニリデン系重合体(A)と、カルボキシル基またはエポキシ基を有するフッ化ビニリデン系重合体(B)とからなり、重合体(A)と(B)との合計量に対する重合体(A)の割合が5~75重量%の範囲にあることを特徴とするものである。

【0008】 また本発明のバインダーは、好ましくは上記重合体(A)および(B)を有機溶媒に溶解した状態で使用に供せられ、これに、電極活物質および必要に応じて加えられるカーボンブラック等の導電助剤等からなる粉末電極材料を分散させることにより、電極合剤が得られる。この電極合剤を集電基体の少なくとも一面に塗布し電極合剤層(電極層)を形成することにより電極構造体が得られ、更にこの電極構造体により正極および負極の少なくとも一方を形成し、正極-負極間に非水電解液を配置することにより非水系電池が形成される。

【0009】 本発明のフッ化ビニリデン系重合体(A)(非(接着)改質重合体)とフッ化ビニリデン系重合体(B)((接着)改質重合体)との併用にかかるバインダーは、重合体(A)単独にほぼ匹敵する非水電解液に対する耐膨潤性を示す(後記表1参照)のみならず、形成された電極合剤層の集電基体に対する接着性が、カルボキシル基またはエポキシ基を導入して接着性を改質した重合体(B)単独の場合に比べても著しく改善された接着強度を示す(後記表2参照)。この結果は、本発明者らにとっても極めて意外であり、その理由は必ずしも明らかでないが、以下の(イ)~(ロ)のような効果が総合して発現したものと解される。

【0010】 (イ) 電極合剤層中の改質重合体(B)のカルボキシル基またはエポキシ基が集電基体である金属との界面で形成する水素結合が、電極合剤層-集電基体界面強度を向上する。

【0011】 (ロ) 高分子量化した重合体(A)の配合により、フッ化ビニリデン系重合体分子相互間での分子の絡み合い、フッ化ビニリデン系重合体分子と粉末電極材料との絡み合いが増大し、電極合剤層のマトリクス強度が増大し、集電基体表面へのアンカー強度の向上にも寄与する。改質重合体(B)単独を高分子量化した際の、低結晶性による電解液に対する膨潤度の増大も防止される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の非水系電池電極形成用バインダーの第一の成分としてのフッ化ビニリデン系重合体(A)には、フッ化ビニリデンの単独重合体および、フッ化ビニリデンと、これと共に重合可能な他の単量体、例えばエチレン、プロピレン等の炭化水素系単量体、またはフッ化ビニル・トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フルオロアルキルビニルエーテル等のフッ化ビニリデン以外の含フッ素単量体との共重合体が含まれるが、共重合体の場合、フッ化ビニリデン単位を90モル%以上、特に95モル%以上の範囲で維持することが好ましい。

【0013】本発明に従いフッ化ビニリデン系重合体(A)としては、固有粘度(本書においては、樹脂4gを1リットルのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解した溶液の30℃における対数粘度をいう)が、1.2d1/g以上、好ましくは1.6d1/g以上、のものが用いられる。1.2d1/g未満では、重合体(A)の高分子量化による本発明の所定の効果を得ることが困難である。フッ化ビニリデン系重合体(A)の固有粘度は、2.0d1/g以下、特に1.5d1/g以下であることが好ましい。2.0d1/gを超えると、有機溶媒への溶解によりバインダー溶液ならびに電極合剤を形成する際に溶解が困難になり、またバインダー溶液のゲル化の制御が困難となり、電極合剤の塗布による電極合剤層の形成が困難となる。

【0014】フッ化ビニリデン系重合体(A)は、上記モノマーの懸濁重合、乳化重合、溶液重合等により得られるが、分子量制御および高分子量化の容易な懸濁重合あるいは乳化重合により製造することが好ましい。

【0015】他方、改質フッ化ビニリデン系重合体(B)としては、カルボキシル基またはエポキシ基を有するものが用いられる。カルボキシル基を有するフッ化ビニリデン系重合体(B)としては、上記したフッ化ビニリデン系重合体(A)を構成するフッ化ビニリデンモノマー100重量部に対して、0.1~3重量部のアクリル酸、クロトン酸などの不飽和一塩基酸、またはマレイン酸、シトラコン酸などの不飽和二塩基酸もしくはそのモノアルキルエステルを共重合させて得られるカルボキシル基含有フッ化ビニリデン系共重合体(例えば特開平6-172452号公報に開示されるように後述の方法で測定されたカルボニル基含有量が1×10⁻⁵~5×10⁻⁴モル/gを有するもの)などが好ましく用いられる。またエポキシ基を有するフッ化ビニリデン系重合体(B)の好ましい具体例としては、特願平7-184961号の明細書に開示されるエポキシ基含有フッ化ビニリデン系共重合体が挙げられる。より具体的には、該エポキシ基含有フッ化ビニリデン系共重合体は、上記したフッ化ビニリデン系重合体を構成するモノマー(特にフ

ッ化ビニリデン)100モルに対して、0.2~5.0モルのアリルグリシジルエーテル、メタアリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエステル、アリル酢酸グリシジルエステル等のエポキシ基含有ビニル単量体(好ましくはアリルグリシジルエーテル)および0~5.0モルの第3の単量体(好ましくは上記したような不飽和二塩基酸のモノエステル)を共重合することにより得られるものである。

【0016】これらカルボキシル基またはエポキシ基を有する改質フッ化ビニリデン系重合体(B)は、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等により、固有粘度が、好ましくは0.2~5.0d1/g、より好ましくは0.5~2.0d1/gのものとして調製される。フッ化ビニリデン系重合体(B)は、重合体(A)よりも小なる固有粘度を有することが好ましく、特に重合体(B)の固有粘度を η_B 、重合体(A)の固有粘度を η_A としたときに η_B/η_A が0.9以下、より好ましくは0.8以下、更に好ましくは0.7以下となるような固有粘度を有することが好ましい。これは、改質フッ化ビニリデン系重合体(B)を、フッ化ビニリデン系重合体(A)と同様なレベルまで高分子量化するのは、重合性の低下により極めて長時間を要するのみでなく、改質フッ化ビニリデン系重合体(B)の熱安定性が低下しがちであるという消極的理由に加えて、改質重合体(B)の分子量を相対的に低分子量化し、高分子量重合体(A)と組み合わせることにより得られる比較的プロードな分子量分布特性が、特にバインダー溶液ならびに電極合剤スラリーないしペーストを形成して、その塗布乾燥により集電基体上に電極合剤層を形成する際に、粘度調整が容易であり、改善された塗布適性を通じて、均質な電極合剤層を与え、ひいては集電基体との良好な接着性を与える上で、好ましいからである。

【0017】すなわち、非改質の高分子量重合体(A)と改質重合体(B)には、物理的な分子絡み合い増強効果と、化学的な集電基体への接着補強効果とに分離した機能をそれぞれ分担させ、且つそれらが均質な電極合剤層中に混在して生ずる相乗効果により、改善された集電基体への接着性と良好な耐非水電解液特性を発揮することが好ましい。

【0018】上述したようにフッ化ビニリデン系重合体(A)および(B)は、いずれも、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の方法により製造することができる。重合方法としては、後処理の容易さ等の点から、水系の懸濁重合、乳化重合が好ましく、水系懸濁重合が特に好ましい。

【0019】水を分散媒とした懸濁重合においては、メチルセルロース、メトキシ化メチルセルロース、プロポキシ化メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ゼラチン等の懸濁剤を、

水に対して0.005~1.0重量%、好ましくは0.01~0.4重量%の範囲で添加して使用する。

【0020】重合開始剤としては、ジイソプロビルバーオキシジカーボネート、ジノルマルプロビルバーオキシジカーボネート、ジノルマルヘプタフルオロプロビルバーオキシジカーボネート、イソブチリルバーオキサイド、ジ(クロロフルオロアシル)バーオキサイド、ジ(ペフルオロアシル)バーオキサイド等が使用できる。その使用量は、単體合計量に対して0.1~5重量%、好ましくは0.5~2重量%である。

【0021】酢酸エチル、酢酸メチル、アセトン、エタノール、n-ブロバノール、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、プロピオン酸エチル、四塩化炭素等の連鎖移動剤を添加して、得られる重合体の重合度を調節することも可能である。その使用量は、通常は、単體合計量に対して0.1~5重量%、好ましくは0.5~3重量%である。

【0022】単體の合計仕込量は、単體合計量:水の重量比で、1:1~1:10、好ましくは1:2~1:5であり、重合は温度10~50°Cで10~100時間行う。

【0023】本発明のバインダーは、上記フッ化ビニリデン系重合体(A)とフッ化ビニリデン系重合体(B)とを、両者の合計量に対する重合体(A)の割合が5~7.5重量%、好ましくは10~50重量%、となるように混合することにより得られる。

【0024】エポキシ基を有するフッ化ビニリデン系重合体(B)（特にそれ自体にカルボキシル基等のエポキシ硬化作用を有する基を有さないもの）を用いるときは、エポキシ基1モルに対し、0.3~3.0モルの硬化剤を併用することが好ましい。この硬化剤としては、アミン、酸無水物、グリシジルエーテルのアミン付加物等の一般にエポキシ樹脂の硬化剤として用いられる低分子化合物を用いることも可能であるが、上記したカルボキシル基を有するフッ化ビニリデン系重合体(B)を硬化剤として併用することがより好ましい。

【0025】本発明のバインダーは、上記フッ化ビニリデン系重合体(A)とフッ化ビニリデン系重合体(B)とを粉体混合し、後述する粉末電極材料と混合して、溶融成形あるいは粉末成形により集電基体上に電極合剤層を形成する態様で用いることも可能である。しかし、より好ましくは、その良好な有機溶媒溶解適性ならびに皮膜形成特性を利用して、有機溶媒に溶解してバインダー溶液を形成し、更に粉末電極材料を分散させて電極合剤スラリーを形成させることにより、粉末電極材料に対しより少なる使用量でバインダー効果を発生させ、電極合剤層の内部抵抗の増大を防止することが好ましい。

【0026】上記フッ化ビニリデン系重合体(A)および(B)を溶解して、本発明のバインダー溶液を得るために用いられる有機溶媒は、好ましくは極性のものであ

り、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルフルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルスルフォキシド、ヘキサメチルフォスフォアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラメチルウレア、トリエチルフォスフェイト、トリメチルフォスフェイト、などが挙げられる。上記の極性有機溶媒の中でも、溶解力の大きいN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルフルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどの含窒素系有機溶媒がより好ましく用いられる。また、これら有機溶媒は単独での使用のみならず二種以上を混合した混合溶媒として用いることも出来る。

【0027】本発明のバインダー溶液を得るに当り、これら有機溶媒1.00重量部当り、前記フッ化ビニリデン系重合体(A)および(B)を、合計量で、0.1~2.0重量部、更に好ましくは0.5~1.5重量部、特に1~1.0重量部、の割合で溶解することが好ましい。0.1重量部未満では、溶液中での重合体の占める割合が小さすぎ、粉末電極材料を相互に結着させるバインダーとしての効果が得られない。また、2.0重量部を越えると、高重合度フッ化ビニリデン系重合体(A)を含むため、溶液自体の粘度が異常に高くなり過ぎて電極合剤の調整が困難になることがある。

【0028】上記のようにして得られた本発明のフッ化ビニリデン系重合体バインダー溶液に、粉末電極材料（電極活性物質および必要に応じて加えられる導電助剤、その他の助剤）を分散混合することにより電極合剤スラリーが得られる。また、上記のよう一旦バインダー溶液を形成後、粉末電極材料を形成するのではなく、重合体(A)、(B)および粉末電極材料をほぼ同時に有機溶媒中に混合分散させて、一挙に電極合剤スラリーを形成することも好ましい。

【0029】本発明の電極合剤は、非水系電池の正極合剤、負極合剤のいずれにも適用可能である。

【0030】リチウムイオン二次電池用の活性物質としては、正極の場合は、一般式 $L_1 M Y_2$ （Mは、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、V等の遷移金属の少なくとも一種；YはO、S等のカルコゲン元素）で表わされる複合金属カルコゲン化合物、特に $L_1 N_{1-x} C_{0.1-x} O_z$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）をはじめとする複合金属酸化物や $L_1 M n_2 O_4$ などのスピネル構造をとる複合金属酸化物が好ましい。負極の場合は、黒鉛、活性炭、あるいはフェノール樹脂やピッチ等を焼成炭化したもの等の粉末状炭素質材料に加えて、金属酸化物系のGeO、GeO₂、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂など、あるいはこれらの複合金属酸化物（例えば特開平7-249409号公報に開示されるもの）等が用いられる。

【0031】電池における導電助剤は、LiCO₂等の電子伝導性の小さい活性物質を使用する場合に、電極合剤層の導電性を向上する目的で添加するもので、カーボンブラック、黒鉛微粉末あるいは纖維等の炭素質物質や

ニッケル、アルミニウム等の金属微粉末あるいは、繊維が使用される。活性質として導電性の大きい物質を用いる場合はこれらの導電材は使用する必要がない。

【0032】本発明の電極合剤は、粉末電極材料100重量部と、重合体固形分として合計量で0.1～50重量部、特に1～20重量部のフッ化ビニリデン系重合体(A)および(B)を含むバインダー溶液とを混合して、形成することが好ましい。

【0033】上述のようにして形成された電極合剤スラリーを、例えば図1に断面図を示すように、鉄、ステンレス鋼、鋼、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属あるいは金属網等からなり、厚さが5～100μm、小規模の場合には例えば5～20μmとなるような集電体11の少なくとも一面、好ましくは両面に塗布し、例えば50～170℃で乾燥して、例えば小規模の場合厚さが10～1000μmの電極合剤層12a、12bを形成することにより、非水系電池用電極10が形成される。

【0034】図2は、このようにして形成された電極を含む本発明の非水系電池の一例としての、リチウム二次電池の部分分解斜視図である。

【0035】すなわち、この二次電池は、基本的には正極1および負極2間に、電解液を含浸したポリプロピレン、ポリエチレン等の高分子物質の微多孔性膜からなるセパレータ3を配置積層したものを捲き曲げた発電素子が、負極端子5aを形成する有底の金属ケーシング5中に収容された構造を有する。この二次電池は更に、負極は負極端子と電気的に接続され、頂部においてガスケット6および安全弁7を配置したのち、凸部において前記正極1と電気的に接続された正極端子8aを構成する頂部プレート8を配置し、ケーシング5の頂部リム5bををかしめて、全体を封止した構造をなしている。正極1および/または負極2は、例えば図1に示した電極構造体10の構造を示す。

【0036】セパレータ3に含浸される非水電解液としては、例えばリチウム塩などの電解質を非水系溶媒(有機溶媒)に溶解したものを用いることができる。

【0037】ここで電解質としては、LiPP₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiBF₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、LiCl、LiBr等がある。また、電解質の有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、およびこれらの混合溶媒などが用いられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0038】なお、上記においては円筒形電池の例を示したが、本発明の非水系電池を、コイン形、角形またはペーパー形電池として構成することも可能である。

【0039】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明を更に具体的に説明する。

【0040】得られたカルボキシル基を有するフッ化ビニリデン系重合体(B)については、以下の方法によってカルボニル基含有量を求めた。

【0041】【カルボニル基含有量の測定】ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂を所定割合で混合した試料についてのIRスペクトルの881cm⁻¹の吸収に対する1726cm⁻¹の吸収の比とカルボニル基含有量の関係をプロットし検量線を作成する。

【0042】試料重合体を熱水洗浄後、ベンゼンにて80℃で24時間のソックスレー抽出により、ポリマー中に残留している未反応モノマー及びホモポリマーを除去したものについて、IRスペクトルのカルボニル基による1747cm⁻¹の吸収の、881cm⁻¹の吸収に対する比を求め、先に作成した検量線からカルボニル基含有量を求める。

【0043】(実施例1) 内容積2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075g、メチルセルロース0.4g、フッ化ビニリデン420g、ジノルマルプロピルバーオキシジカーボネート2.5g、酢酸エチル5gの各量を仕込み、25℃で懸濁重合してフッ化ビニリデン重合体を得た。得られた粉末状重合体(A1)の固有粘度は1.7dL/gであった。

【0044】次に内容積2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1040g、メチルセルロース0.8g、ジイソプロピルバーオキシジカーボネート4g、酢酸エチル2.5g、フッ化ビニリデン395g、マレイイン酸モノメチルエステル4g(フッ化ビニリデン:マレイイン酸モノメチルエステル=100:1,01)の各量を仕込み28℃で懸濁重合して、カルボキシル基含有フッ化ビニリデン系重合体を得た。

【0045】重合率は90重量%で、得られた粉末状重合体(B1)の固有粘度は1.1dL/g、カルボニル基含有量1.2×10⁻⁴モル/gであった。

【0046】上記重合体(A1)0.125gと、重合体(B1)0.375gとを、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略記)4.5gとともに混合し、50℃で攪拌して均一に溶解し、混合重合体のバインダー溶液を得た。

【0047】(実施例2) 実施例1と同様にして、内容積2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075g、メチルセルロース0.4g、フッ化ビニリデン420g、ジノルマルプロピルバーオキシジカーボネート2.5g、酢酸エチル5gの各量を仕込み、25℃で懸濁重合してフッ化ビニリデン重合体を得た。

【0048】得られた粉末状重合体(A2)の固有粘度は2.1dL/gであった。

【0049】重合体(A2)0.125gと、実施例1

で得た重合体(B1)0.375gとを、NMP4.5gとともに混合し、50℃で攪拌して均一に溶解し、混合重合体のバインダー溶液を得た。

【0050】(実施例3)実施例2で得た重合体(A2)0.25gと、実施例1で得た重合体(B1)0.25gとを、NMP4.5gとともに混合し、50℃で攪拌して均一に溶解し、混合重合体のバインダー溶液を得た。

【0051】(実施例4)実施例1と同様にして、内容積2リットルのオートクレーブに、イオン交換水100g、メチルセルロース1.2g、ジノルマルプロビルバーオキシジカーボネート5g、フッ化ビニリデン39.7g、アリルグリシジルエーテル3gの各量を仕込み(フッ化ビニリデン:アリルグリシジルエーテル(モル比)=100:0.42)の各量を仕込み、25℃で懸濁重合してエポキシ基含有フッ化ビニリデン重合体を得た。

【0052】重合率は80重量%で、得られた粉末状重合体(B2)の固有粘度は1.2dl/gであった。

【0053】上記の重合体(B2)0.25gと、実施例1で得た重合体(A1)0.25gとを、NMP4.5gとともに混合し、50℃で攪拌して均一に溶解し、混合重合体のバインダー溶液を得た。

【0054】(比較例1)実施例1で製造したフッ化ビニリデン重合体(A1)0.5gと、NMP4.5gとともに混合し、50℃で攪拌して均一に溶解し、A1単体のバインダー溶液を得た。

【0055】(比較例2)実施例1で製造したカルボキシル基含有のフッ化ビニリデン系重合体(B1)0.5gと、NMP4.5gとともに混合し、50℃で攪拌して均一に溶解し、B1単体のバインダー溶液を得た。

【0056】(比較例3)実施例2で得た重合体(A2)0.5gと、NMP4.5gとともに混合し、50℃で攪拌して均一に溶解し、A2単体のバインダー溶液を得た。

【0057】(比較例4)実施例1と同様にして、内容積2リットルのオートクレーブに、イオン交換水104.0g、メチルセルロース0.4g、フッ化ビニリデン4.00g、ジノルマルプロビルバーオキシジカーボネート2g、酢酸エチル8gの各量を仕込み、25℃で懸濁重合してフッ化ビニリデン重合体を得た。

【0058】得られた粉末状重合体(A3)の固有粘度は1.1dl/gであった。

【0059】この重合体(A3)0.5gと、NMP4.5gとともに混合し、50℃で攪拌して均一に溶解し、A3単体のバインダー溶液を得た。

【0060】(比較例5)比較例4で得られた重合体(A3)0.125gと、実施例1で得た重合体(B1)0.375gとを、NMP4.5gとともに混合し、50℃で攪拌して均一に溶解し、混合重合体のバインダー溶液を得た。

【0061】(比較例6)実施例4で得た重合体(B2)0.5gと、NMP4.5gとともに混合し、50℃で攪拌して均一に溶解し、B2単体のバインダー溶液を得た。

【0062】[バインダーの膨潤度評価]前記実施例、比較例で得られたバインダー溶液を、それぞれガラス板上にキャストし、130℃で2時間乾燥し、室温まで降温後にガラス板から剥離して、厚さ約200μmのフィルムを得た。

【0063】次いでこれらフィルムを、LIC104.8.8重量部、プロピレンカーボネート53.6、ジメトキシエタン37.6重量部からなる混合液に調整して得た電解液に、それぞれ浸漬し、70℃で72時間の浸漬を行い、キャストフィルムの重量増加率(増加重量/原フィルム重量×100)による膨潤度を求めた。

【0064】上記測定結果をまとめて後記表1に記す。

【0065】(実施例5)実施例1で得た混合重合体のバインダー溶液5.0gと、平均粒径が約20μm、比表面積が約3m²/gのピッチ系炭素質粉末4.5gとを混合し、ホモジナイザーにより60℃で均一に混合、分散してスラリー状の電極合剤を製造した。

【0066】この電極合剤を、厚み10μmの鋼箔の片面にドクターブレードで塗布し、これを加熱・乾燥して、合計厚み110μmの電極構造体を作成した。

【0067】(実施例6)実施例1で得た混合重合体のバインダー溶液の代りに、実施例2で得た混合重合体のバインダー溶液を用いる以外は、実施例5と同様にして合計厚み105μmの電極構造体を作成した。

【0068】(実施例7)実施例1で得た混合重合体のバインダー溶液の代りに、実施例3で得た混合重合体のバインダー溶液を用いる以外は、実施例5と同様にして合計厚み105μmの電極構造体を作成した。

【0069】(実施例8)実施例1で得た混合重合体のバインダー溶液の代りに実施例4で得た混合重合体のバインダー溶液を用いる以外は、実施例5と同様にして合計厚み107μmの電極構造体を作成した。

【0070】(比較例7)実施例1で得た混合重合体のバインダー溶液の代りに、比較例1で得た重合体(A1)の単独バインダー溶液を用いる以外は、実施例5と同様にして合計厚み110μmの電極構造体を作成した。

【0071】(比較例8)実施例1で得た混合重合体のバインダー溶液の代りに、比較例2で得た重合体(B1)単独のバインダー溶液を用いる以外は、実施例5と同様にして合計厚み100μmの電極構造体を作成した。

【0072】(比較例9)実施例1で得た混合重合体のバインダー溶液の代りに、比較例3で得た重合体(A2)単独のバインダー溶液を用いる以外は、実施例5と

同様にして合計厚み100μmの電極構造体を作成した。

【0073】(比較例10)実施例1で得た混合重合体のバインダー溶液の代りに、比較例5で得た重合体(A3)と重合体(B1)との混合バインダー溶液を用いる以外は、実施例5と同様にして合計厚み102μmの電極構造体を作成した。

【0074】(比較例11)実施例1で得た混合重合体のバインダー溶液の代りに、比較例5で得た重合体(B2)の単独バインダー溶液を用いる以外は、実施例5と

同様にして合計厚み102μmの電極構造体を作成した。

【0075】[電極構造体における合剤層の接着性評価]上記の実施例、比較例で得られた電極構造体における合剤層(活性質層)と集電体である鋼箔との接着力を、JIS K6854に準じて180度剥離試験による剥離強度として評価した。結果を表2に示す。

【0076】

【表1】

	重合体種および 固有粘度(dL/g)		重合体組成比 A/B	フィルムの 膨潤度(%)
	A	B		
実施例1	A1 1.7	B1 1.1	25/75	22
実施例2	A2 2.1	B1 1.1	25/75	20
実施例3	A2 2.1	B1 1.1	50/50	18
実施例4	A1 1.7	B2 1.2	50/50	23
比較例1	A1 1.7	~	100/0	21
比較例2	~	B1 1.1	0/100	28
比較例3	A2 2.1	~	100/0	20
比較例4	A3 1.1	~	100/0	22
比較例5	A3 1.1	B1 1.1	25/75	24
比較例6	~	B2 1.2	0/100	27

【0077】

【表2】

	重合体種および 固有粘度(dL/g)		重合体組成比 A/B	接着性評価 剥離強度 (g/mm)
	A	B		
実施例5	A1 1.7	B1 1.1	25/75	53
実施例6	A2 2.1	B1 1.1	25/75	65
実施例7	A2 2.1	B1 1.1	50/50	25
実施例8	A1 1.7	B2 1.2	50/50	32
比較例7	A1 1.7	~	100/0	4
比較例8	~	B1 1.1	0/100	17
比較例9	A2 2.1	~	100/0	8
比較例10	A3 1.1	B1 1.1	25/75	15
比較例11	~	B2 1.2	0/100	18

【0078】

【発明の効果】上記表1および表2の結果を見ると、固

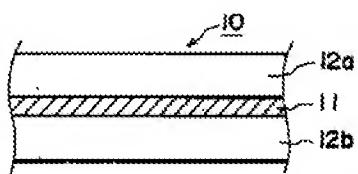
有粘度が1、2以上である非改質フッ化ビニリデン系重合体(A)と、カルボキシル基またはエポキシ基を有す

る改質フッ化ビニリデン系重合体（B）との組合せからなる本発明のバインダーは、非水電解液に対する耐久性を、非改質フッ化ビニリデン系重合体（A）単独からなるバインダーと比べて、それ程低下させることなく（膨潤性を著しく増大させることなく、表1）、粉末電極材料と混合して形成した電極合剤層の集電基体（鋼箔）に対する接着性が、フッ化ビニリデン系重合体（A）単独の場合はもとより、接着性改質を行ったフッ化ビニリデン系重合体（B）単独の場合に比べても著しく向上した接着強度（表2）を与えることが判る。

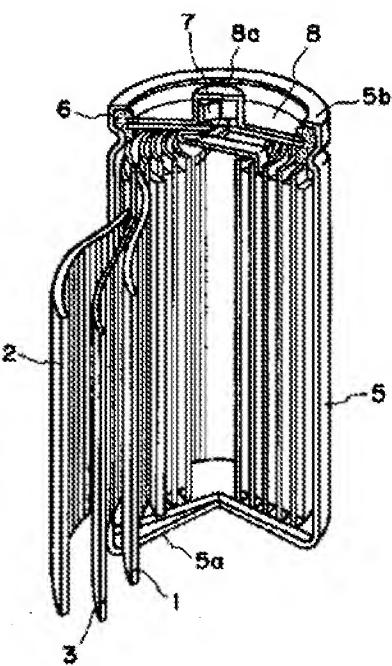
【図面の簡単な説明】

【図1】非水系電池に採用される電極構造体の部分断面図。

【図1】



【図2】



【図2】本発明に従い構成可能な非水溶媒系二次電池の一部分解斜視図。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セバレータ
- 5 ケーシング（5a：底部、5b：リム）
- 6 ガスケット
- 7 安全弁
- 8 顶部プレート
- 10 電極構造体
- 11 集電体
- 12a、12b 電極合剤層